



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 486 956** (13) **C1**

(51) МПК
B01J 37/00 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 21/10 (2006.01)
B01J 27/14 (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01)
C08F 4/642 (2006.01)
C08F 36/08 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012113781/04, 10.04.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.04.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.04.2012

(45) Опубликовано: 10.07.2013 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2425059 C1, 27.07.2011. RU 2092501 C1, 10.10.1997. RU 2290413 C1, 27/12.2006. JP 2005187550 A, 14.07.2005. WO 2011149996 A2, 01.12.2011. US 6613711 B2, 02.09.2003. CN 102107145 A, 29.06.2011.

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинский пр-кт, 29,
ИНХС РАН, рук. пат. гр. Г.Ф. Ивановой

(72) Автор(ы):

Нифантьев Илья Эдуардович (RU),
Сметанников Олег Владимирович (RU),
Тавторкин Александр Николаевич (RU),
Чинова Мария Сергеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт
нефтехимического синтеза им. А.В.
Топчиева Российской академии наук (ИНХС
РАН) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ТИТАН-МАГНИЕВОГО НАНОКАТАЛИЗАТОРА

(57) Реферат:

Изобретение относится к производству полимеров, а именно: к металлокомплексным катализаторам полимеризации, и может быть использовано для получения транс-1,4-полиизопрена. Описан способ получения модифицированного титан-магниевого нанокатализатора для полимеризации изопренат путем взаимодействия магния с тетрахлоридом титана и бутилхлоридом при их объемном соотношении 1/(63-190), затем осуществляют промывку и дополнительное

модифицирование фосфином общей формулы R_3P , где R = арил, алкил, или тиолом общей формулы R_1SR_2 , где R_1, R_2 = арил, алкил, или сероуглеродом. Соотношение в нанокатализаторе фосфор/титан в случае фосфина либо сера/титан в случае тиола или сероуглерода составляет от 1 до 20 моль/моль. Технический результат - повышение стереоспецифичности действия катализатора по отношению к изопрену и уменьшение количества низкомолекулярных фракций в полиизопрене. 2 з.п. ф-лы, 15 пр.

RU 2 486 956 C1

RU 2 486 956 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 37/00 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 21/10 (2006.01)
B01J 27/14 (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01)
C08F 4/642 (2006.01)
C08F 36/08 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012113781/04, 10.04.2012

(24) Effective date for property rights:
10.04.2012

Priority:

(22) Date of filing: 10.04.2012

(45) Date of publication: 10.07.2013 Bull. 19

Mail address:

119991, Moskva, GSP-1, Leninskij pr-kt, 29,
INKhS RAN, ruk. pat. gr. G.F. Ivanovoj

(72) Inventor(s):

Nifant'ev Il'ja Ehduardovich (RU),
Smetannikov Oleg Vladimirovich (RU),
Tavtorkin Aleksandr Nikolaevich (RU),
Chinova Marija Sergeevna (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe bjuzhethnoe
uchrezhdenie nauki Ordena Trudovogo Krasnogo
Znameni Institut neftekhimicheskogo sinteza im.
A.V. Topchieva Rossijskoj akademii nauk (INKhS
RAN) (RU)**(54) METHOD OF OBTAINING MODIFIED TITANIUM-MAGNESIUM NANOCATALYST**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to production of polymers, specifically metal complex polymerisation catalysts, and can be used to produce trans-1,4-polyisoprene. Described is a method of obtaining a modified titanium-magnesium nanocatalyst for polymerisation of isoprenate by reacting magnesium with titanium tetrachloride and butyl chloride in volume ratio of 1/(63-190), followed by washing and further modification with phosphine of general

formula R_3P , where R=aryl, alkyl or a thiol of general formula R_1SR_2 , where R_1, R_2 =aryl, alkyl or carbon disulphide. In the nanocatalyst, the ratio phosphorus/titanium in the case of phosphine or sulphur/titanium in the case of thiol or carbon disulphide ranges from 1 to 20 mol/mol.

EFFECT: high stereospecificity of the catalyst with respect to isoprene and reduced amount of low molecular weight fractions in polyisoprene.

3 cl, 15 ex

Изобретение относится к производству полимеров, а именно: к металлокомплексным катализаторам полимеризации, и может быть использовано для получения транс-1,4-полиизопрена.

5 Известен способ получения титан-магниевого катализатора полимеризации изопрена по следующей методике: в реактор загружают магниевые стружки, растворитель, н-бутилхлорид (1/5 часть от всего количества) и кристаллический йод, температуру поднимают до 65-70°C и постепенно добавляют остаток бутилхлорида, реакцию ведут 4 часа, после охлаждения суспензии растворитель декантируют и
10 осадок промывают растворителем от непрореагировавшего н-бутилхлорида, затем заливают растворителем и при 60-70°C добавляют тетрахлорид титана, через 5-6 часов реактор охлаждают, растворитель декантируют, образующийся титан-магниевый катализатор отмывают от избытка тетрахлорида титана (Патент РФ 2196782). Этот способ является многостадийным и требует значительного времени для синтеза.

15 Наиболее близким к предлагаемому изобретению является способ получения титан-магниевого нанокатализатора (со)полимеризации альфа-олефинов и сопряженных диенов (патент РФ 2425059). Взаимодействие металлического магния с н-бутилхлоридом происходит в одну стадию с непосредственным участием в реакции
20 тетрахлорида титана. При этом происходит его восстановление магнием и сокристаллизация образующихся дихлорида магния и трихлорида титана. Содержание бутилхлорида составляет 6,0-8,7 мл на 1 г магния, объемное соотношение тетрахлорида титана к бутилхлориду составляет 1/(47-67).

25 Перечисленные способы синтеза позволяют получить катализатор полимеризации изопрена в транс-1,4-полиизопрен с содержанием транс-1,4-звеньев 92% среднечисленной молекулярной массой до 20000 г/моль, среднемассовой молекулярной массой до 50000 г/моль. В то же время существует задача повышения молекулярных масс и содержания транс-1,4-звеньев в полиизопрене.

30 Техническая задача изобретения состоит в создании нового способа синтеза титан-магниевого нанокатализатора, позволяющего получать транс-1,4-полиизопрен с молекулярными массами более 50000 г/моль и содержанием транс-1,4-звеньев более 92%.

35 Технический результат предлагаемого изобретения заключается в повышении стереоспецифичности действия катализатора по отношению к изопрену и уменьшении количества низкомолекулярных фракций в полиизопрене.

40 Указанный технический результат достигается введением в состав титан-магниевого нанокатализатора модифицирующих добавок на основе фосфинов общей формулы R_3P (R = арил, алкил) или тиолов общей формулы R_1SR_2 , (R_1, R_2 = арил, алкил), или сероуглерода, а также изменением объемного соотношения тетрахлорида титана к бутилхлориду.

45 Модифицированный титан-магниевый нанокатализатор для полимеризации изопрена получают путем взаимодействия магния с тетрахлоридом титана и бутилхлоридом при их объемном соотношении 1/(63-190), затем осуществляют промывку и дополнительное модифицирование фосфином общей формулы R_3P (R = арил, алкил) или тиолом общей формулы R_1SR_2 , (R_1, R_2 = арил, алкил), или сероуглеродом.

50 Соотношение модификатора и титана, а именно фосфор/титан в случае добавок на основе указанного фосфина либо сера/титан в случае добавок на основе указанного тиола или сероуглерода составляет от 1 до 20 моль/моль.

Синтез модифицированного титан-магниевого катализатора проводят при

следующих соотношениях компонентов: на 1 г магния содержание бутилхлорида составляет 9-15 мл, объемное соотношение тетрахлорида титана и бутилхлорида составляет 1/(63-190).

5 Методом электронной просвечивающей микроскопии установлено, что полученный нанокатализатор представляет собой наночастицы (15-35 нм).

Ниже следующие примеры 1-7 иллюстрируют предлагаемый способ получения модифицированного титан-магниевого нанокатализатора.

Пример 1

10 В реактор с мешалкой в атмосфере инертного газа (аргона, азота) загружают одновременно 2,4 г магниевых стружек, 21 мл н-бутилхлорида и 0,33 мл тетрахлорида титана. Объемное соотношение тетрахлорида титана и бутилхлорида составляет 1/63,6. Реакцию проводят при 78-80°C в течение 4 часов. Полученный осадок катализатора промывают дважды горячим гексаном, затем в реактор
15 добавляют 1,83 г триэтилфосфина. Смесь перемешивают при 60°C, остужают. Соотношение фосфор/титан составляет 2 моль/моль.

Пример 2

20 В реактор с мешалкой в атмосфере инертного газа (аргона, азота) загружают одновременно 2,4 г магниевых стружек, 21 мл н-бутилхлорида и 0,33 мл тетрахлорида титана. Объемное соотношение тетрахлорида титана и бутилхлорида составляет 1/63,6. Реакцию проводят при 78-80°C в течение 4 часов. Полученный осадок катализатора промывают дважды горячим гексаном, затем в реактор
25 добавляют 6 мл трибутилфосфина. Смесь перемешивают при 60°C, остужают. Соотношение фосфор/титан составляет 8 моль/моль.

Пример 3

30 В реактор с мешалкой в атмосфере инертного газа (аргона, азота) загружают одновременно 3,6 г магниевых стружек, 31,5 мл н-бутилхлорида и 0,17 мл тетрахлорида титана. Объемное соотношение тетрахлорида титана и бутилхлорида составляет 1/190. Реакцию проводят при 75°C в течение 6 часов. Полученный осадок катализатора промывают дважды горячим гексаном, затем в реактор добавляют 4,2 г
35 трициклогексилфосфина. Смесь перемешивают при 60°C, остужают. Соотношение фосфор/титан составляет 10 моль/моль.

Пример 4

40 В реактор с мешалкой в атмосфере инертного газа (аргона, азота) загружают одновременно 3,6 г магниевых стружек, 31,5 мл н-бутилхлорида и 0,17 мл тетрахлорида титана. Объемное соотношение тетрахлорида титана и бутилхлорида составляет 1/190. Реакцию проводят при 75-76°C в течение 4 часов. Полученный осадок катализатора промывают дважды горячим гексаном, затем в реактор
45 добавляют 0,79 г трифенилфосфина. Смесь перемешивают при 60°C, остужают. Соотношение фосфор/титан составляет 2 моль/моль.

Пример 5

50 В реактор с мешалкой в атмосфере инертного газа (аргона, азота) загружают одновременно 1,2 г магниевых стружек, 10,5 мл н-бутилхлорида и 0,065 мл тетрахлорида титана. Реакцию проводят при 78-80°C в течение 4 часов. Объемное соотношение тетрахлорида титана и бутилхлорида составляет 1/161,5. Полученный осадок катализатора промывают дважды горячим гексаном, затем в реактор
55 добавляют 1,39 мл сероуглерода. Смесь перемешивают при 60°C, остужают. Соотношение сера/титан составляет 19 моль/моль.

Пример 6

В реактор с мешалкой в атмосфере инертного газа (аргона, азота) загружают одновременно 2,4 г магниевых стружек, 21 мл н-бутилхлорида и 0,33 мл тетрахлорида титана. Реакцию проводят при 78-80°C в течение 4 часов. Объемное соотношение тетрахлорида титана и бутилхлорида составляет 1/63,6. Полученный осадок катализатора промывают дважды горячим гексаном, затем в реактор добавляют 1,59 мл тетрагидротиофена. Смесь перемешивают при 60°C, остужают. Соотношение сера/титан составляет 6 моль/моль.

Пример 7

В реактор с мешалкой в атмосфере инертного газа (аргона, азота) загружают одновременно 2,4 г магниевых стружек, 21 мл н-бутилхлорида и 0,33 мл тетрахлорида титана. Реакцию проводят при 78-80°C в течение 4 часов. Объемное соотношение тетрахлорида титана и бутилхлорида составляет 1/63,6. Полученный осадок катализатора промывают дважды горячим гексаном, затем в реактор добавляют 0,81 мл фенилэтилсульфида. Смесь перемешивают при 60°C, остужают. Соотношение сера/титан составляет 2 моль/моль.

Полученный модифицированный титан-магниевый нанокатализатор может использоваться в составе различных каталитических систем для полимеризации сопряженных диенов и альфа-олефинов.

Пример 8 иллюстрирует действие нанокатализатора без модифицирующих добавок, описанного в патенте РФ 2425059.

Примеры 9-15 иллюстрируют действие модифицированного нанокатализатора, полученного по описанному способу, в процессе полимеризации изопрена, но не ограничивают его применение.

Пример 8

Полимеризацию изопрена проводят в стеклянном реакторе с мешалкой в атмосфере инертного газа.

В реактор загружают 40 мл смеси изопрена с изопентаном с содержанием изопрена 15% мас., 4,7 мл триизобутилалюминия в виде раствора в гексане с концентрацией алюминия 0,8 моль/л, 2,2 мл суспензии немодифицированного титан-магниевого нанокатализатора с концентрацией титана 0,5 моль/л. Полимеризацию проводят в течение двух часов при 25°C, затем останавливают введением 5 мл этанола. Конверсия изопрена составляет 98,8%, содержание транс-1,4-звеньев в полиизопрене составляет 92,1%, $M_n=19000$, $M_w=43000$.

Пример 9

В реактор загружают 13,8 мл изопрена, 60 мл гексана, 1,7 мл триизобутилалюминия в виде раствора в гексане с концентрацией алюминия 1,2 моль/л и 1,8 мл суспензии титан-магниевого нанокатализатора, приготовленного по примеру 1. Полимеризацию проводят в течение четырех часов при 25°C, затем останавливают введением 5 мл этанола. Конверсия изопрена составляет 92,6%, содержание транс-1,4-звеньев в полиизопрене составляет 94,4%, $M_n=180000$, $M_w=437000$.

Пример 10

В реактор загружают 13,8 мл изопрена, 60 мл гексана, 1,7 мл триизобутилалюминия в виде раствора в гексане с концентрацией алюминия 1,2 моль/л и 1,8 мл суспензии титан-магниевого нанокатализатора, приготовленного по примеру 2. Полимеризацию проводят в течение четырех часов при 25°C, затем останавливают введением 5 мл этанола. Конверсия изопрена составляет 90%, содержание транс-1,4-звеньев в полиизопрене составляет 96,8%, $M_n=194000$, $M_w=662000$.

Пример 11

В реактор загружают 13,8 мл изопрена, 60 мл гексана, 1,7 мл триизобутилалюминия в виде раствора в гексане с концентрацией алюминия 1,2 моль/л и 1,8 мл суспензии титан-магниевого нанокатализатора, приготовленного по примеру 3. Полимеризацию проводят в течение четырех часов при 25°C, затем останавливают введением 5 мл этанола. Конверсия изопрена составляет 84,5%, содержание транс-1,4-звеньев в полиизопрене составляет 94,1%, $M_n=92000$, $M_w=182000$.

Пример 12

В реактор загружают 13,8 мл изопрена, 60 мл гексана, 1,7 мл триизобутилалюминия в виде раствора в гексане с концентрацией алюминия 1,2 моль/л и 1,8 мл суспензии титан-магниевого нанокатализатора, приготовленного по примеру 4. Полимеризацию проводят в течение двух часов при 25°C, затем останавливают введением 5 мл этанола. Конверсия изопрена составляет 97,7%, содержание транс-1,4-звеньев в полиизопрене составляет 97,0%, $M_n=292000$, $M_w=709000$.

Пример 13

В реактор загружают 13,8 мл изопрена, 60 мл гексана, 1,7 мл триизобутилалюминия в виде раствора в гексане с концентрацией алюминия 1,2 моль/л и 1,8 мл суспензии титан-магниевого нанокатализатора, приготовленного по примеру 5. Полимеризацию проводят в течение пяти часов при 25°C, затем останавливают введением 5 мл этанола. Конверсия изопрена составляет 97,1%, содержание транс-1,4-звеньев в полиизопрене составляет 97,3%, $M_n=520000$, $M_w=934000$.

Пример 14

В реактор загружают 13,8 мл изопрена, 60 мл гексана, 1,7 мл триизобутилалюминия в виде раствора в гексане с концентрацией алюминия 1,2 моль/л и 1,8 мл суспензии титан-магниевого нанокатализатора, приготовленного по примеру 6. Полимеризацию проводят в течение двух часов при 25°C, затем останавливают введением 5 мл этанола. Конверсия изопрена составляет 88%, содержание транс-1,4-звеньев в полиизопрене составляет 91,7%, $M_n=172000$, $M_w=611000$.

Пример 15

В реактор загружают 13,8 мл изопрена, 60 мл гексана, 1,7 мл триизобутилалюминия в виде раствора в гексане с концентрацией алюминия 1,2 моль/л и 1,8 мл суспензии титан-магниевого нанокатализатора, приготовленного по примеру 7. Полимеризацию проводят в течение двух часов при 25°C, затем останавливают введением 5 мл этанола. Конверсия изопрена составляет 89,5%, содержание транс-1,4-звеньев в полиизопрене составляет 93,0%, $M_n=74000$, $M_w=291000$.

Приведенные примеры показывают, что при некотором снижении скорости полимеризации, выраженном в увеличении времени полимеризации для достижения конверсии изопрена выше 90%, модифицированные титан-магниевого нанокатализаторы, описанные в примерах 1-3, позволяют существенно повысить среднemasсовую и среднечисленную молекулярные массы, а также увеличить содержание транс-1,4-звеньев в полиизопрене.

Формула изобретения

1. Способ получения модифицированного титан-магниевого нанокатализатора для полимеризации изопрена путем взаимодействия магния с тетрахлоридом титана и бутилхлоридом, отличающийся тем, что взаимодействие осуществляют при объемном соотношении тетрахлорида титана и бутилхлорида 1/(63-190), затем осуществляют промывку и дополнительное модифицирование фосфином общей формулы R_3P , где R - арил, алкил, или тиолом общей формулы R_1SR_2 , где R_1 , R_2 - арил, алкил, или

сероуглеродом.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что при модифицировании нанокатализатора указанным фосфином соотношение фосфор/титан в нанокатализаторе составляет от 1 до 20 моль/моль.

5 3. Способ по п.1, отличающийся тем, что при модифицировании нанокатализатора указанным тиолом или сероуглеродом соотношение сера/титан в нанокатализаторе составляет от 1 до 20 моль/моль.

10

15

20

25

30

35

40

45

50